

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-217100

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 17/00			C 1 1 D 17/00	
	7/14		7/14	
	7/16		7/16	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-25207

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月13日

(71) 出願人 591028474

ティーボール株式会社

東京都渋谷区代々木2丁目1番1号

(72) 発明者 安藤 欣隆

埼玉県川口市上青木4丁目12-4 ティー

ボール株式会社内

(72) 発明者 比賀 清隆

埼玉県川口市上青木4丁目12-4 ティー

ボール株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 固形洗浄剤およびその製法

(57) 【要約】

【課題】 全く水を加えることなく非加熱・非加圧で自然固化させることによって得られる、全く新しい固形洗浄剤およびその製法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が0.05～2.0mmに設定された粉粒状の固体粒子の集合体からなり、少なくともその一部に水化物を含む洗浄剤組成物を調製して均一に混合し、この混合物を非加熱・非加圧下で所定時間放置することにより自然固化させるようにした。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が0.05～2.0mmに設定された粉粒状の固体粒子の集合体が、少なくともその一部に含まれる水化物からの離脱水を介して互いに結着し、比重0.7～1.4の保形性ある成形品を形成していることを特徴とする固形洗浄剤。

【請求項2】 平均粒子径が0.05～2.0mmに設定された粉粒状の固体粒子の集合体からなり、少なくともその一部に水化物を含む洗浄剤組成物を調製して均一に混合し、この混合物を非加熱・非加圧下で所定時間放置することにより自然固化させるようにしたことを特徴とする固形洗浄剤の製法。

【請求項3】 上記洗浄剤組成物を、バッチ槽内で調製し、均一に混合したのち、所定量ずつ型内に充填し、型内で自然固化させるようにした請求項2記載の固形洗浄剤の製法。

【請求項4】 上記洗浄剤組成物が、金属イオン封鎖剤として燐酸アルカリ金属塩が5～50重量%含有され、上記洗浄剤として水酸化アルカリ金属塩が1～50重量%、下記の化学式(1)で示される珪酸アルカリ金属塩が5～50重量%含有されているものである請求項2または3記載の固形洗浄剤の製法。

【化1】 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O \dots\dots (1)$

〔ただし、x, y, zは付加モル数。x:yは0.25:1～5:1。zは1, 5, 9のいずれかの整数。また、Mはカリウムまたはナトリウム。〕

【請求項5】 上記珪酸アルカリ金属塩がメタ珪酸ナトリウム・9水塩である請求項4記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 上記洗浄剤組成物が、金属イオン封鎖剤として燐酸アルカリ金属塩が5～50重量%含有され、上記洗浄剤として水酸化アルカリ金属塩が1～50重量%、硫酸ナトリウム・10水塩および炭酸ナトリウム・10水塩の少なくとも一方が5～50重量%含有されているものである請求項2または3記載の固形洗浄剤の製法。

【請求項7】 上記洗浄剤組成物が、金属イオン封鎖剤として燐酸アルカリ金属塩が5～50重量%含有され、上記洗浄剤として下記の化学式(2)で示される珪酸アルカリ金属塩が1～50重量%、硫酸ナトリウム・10水塩および炭酸ナトリウム・10水塩の少なくとも一方が5～50重量%含有されているものである請求項2または3記載の固形洗浄剤の製法。

【化2】 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O \dots\dots (2)$

〔ただし、x, y, zは付加モル数。x:yは0.25:1～5:1。zは0, 1, 5, 9のいずれかの整数。また、Mはカリウムまたはナトリウム。〕

【請求項8】 上記珪酸アルカリ金属塩が、下記の化学式(3)で示される珪酸アルカリ金属塩である請求項7記載の固形洗浄剤の製法。

【化3】 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O \dots\dots (3)$

2

〔ただし、x, y, zは付加モル数。x:yは0.25:1～5:1。zは1, 5, 9のいずれかの整数。また、Mはカリウムまたはナトリウム。〕

【請求項9】 上記珪酸アルカリ金属塩が、下記の化学式(4)で示される珪酸アルカリ金属塩である請求項7記載の固形洗浄剤の製法。

【化4】 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O \dots\dots (4)$

〔ただし、x, y, zは付加モル数。x:yは0.25:1～5:1。z=0。また、Mはカリウムまたはナトリウム。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、ガラス、陶磁器、プラスチック等の硬表面の洗浄に適し、特に自動食器洗浄機等を用いた取扱いの安全性からみて好適な固形洗浄剤およびその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、ホテル、レストラン、給食会社、病院、会社の食堂等において、使用後の食器を効率よく洗浄するために、自動食器洗浄機が広く用いられている。また、食品に限らず各種製造工場、加工工場等においても、器具や容器、流通に用いられるプラスチックコンテナ等を洗浄するために自動洗浄機が用いられている。これらの自動洗浄機では、従来から、粉末洗浄剤を用いて洗浄することが知られている。

【0003】しかしながら、粉末洗浄剤を用いる場合、上記自動洗浄機に接続される洗剤注入装置に、粉末洗浄剤を定期的に投入しなければならず、その際、洗浄剤の粉末が飛散するため、作業者の皮膚への粉末の付着や吸引が生じ、衛生管理上問題となっている。また、上記粉末洗浄剤は、装置内で水または湯に溶解され液体として洗浄槽内に注入されるが、粉末洗浄剤の各成分の溶解濃度を均一に溶解することが困難であるという問題もある。

【0004】これに対し、粉末洗浄剤に代えて液体洗浄剤を用いることが提案されている。しかし、上記液体洗浄剤は、粉末のように飛散するおそれがなく衛生的である反面、溶媒の割合が高く有効成分の割合が低いため、比較的多量の洗浄剤が必要になるという問題がある。このため、交換単位が重量物となり、交換作業が容易でないとともに、これを保管するのに多大なスペースを要する。また、液体洗浄剤の収容に汎用される肉厚ポリエチレン容器は、難燃性、難分解性であるため、その廃棄処理が問題となる。

【0005】そこで、近年、固形洗浄剤を用いることが提案され、一部で賞用されている。この方式によれば、衛生的に、高濃度の洗浄剤を均一な濃度で供給することができるという利点を有する。そして、コンパクトな紙容器を用いることができるため、取扱が容易で、保管スペースも少なく済む。また、容器の処理も簡単であ

【0012】なお、本発明において、「水化物」とは、分子の形で水を含む化合物のことをいう。

【発明の実施の形態】

【0007】

【００１４】まず、本発明の固形洗淨剤は、平均粒子径が０．０５～２．０mmに設定された粉粒状の固体粒子の集合体で構成され、少なくともその一部に水化物を含むものでなければならない。すなわち、本発明は、後述する水化物に含まれる水分を経時的に離脱させ、この離脱水によって、固形洗淨剤を構成する固体粒子同士を結着させて全体を一定形状に自然固化させるのであり、水もしくは水溶液を全く配合しない。これが本発明の大きな特徴である。したがって、上記固体粒子集合体の平均粒子径が２．０mmよりも大きいと、上記離脱水だけでは、固体粒子全体を均一に固化することができず、固形洗淨剤が形成されない。また、同様の趣旨から、上記固体粒子集合体において、その最大粒径が２．５mmを超えないようにすることが望ましい。逆に、上記固体粒子集合体の平均粒子径が０．０５mmよりも小さいと、組成物の調製に手間がかかり、しかも得られる固形洗淨剤の溶解性が悪いため、本発明の特長が活かされない。

【0015】上記粉粒状の固体粒子集合体は、洗浄剤組成物からなり、通常、金属イオン封鎖剤と、洗浄剤と、ビルダー等の各種添加剤とで構成される。

【0016】上記金属イオン封鎖剤としては、燐酸アルカリ金属塩が好適であり、上記燐酸としては、オルソ燐酸、ポリ燐酸、ピロ燐酸、メタ燐酸、ヘキサメタ燐酸等があげられる。また、これらと化合させるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等があげられる。そして、上記燐酸アルカリ金属塩のなかでもトリポリリン酸ナトリウムが好適である。なお、燐酸アルカリ金属塩以外に、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、ニトリロ3酢酸3ナトリウム塩等を用いることができる。

【0017】また、上記洗浄剤としては、水酸化アルカリ金属塩、珪酸アルカリ金属塩、硫酸塩、炭酸塩等、各種の塩類があげられる。

【0018】上記水酸化アルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等があげられる。

【0019】また、上記珪酸アルカリ金属塩としては、下記の化学式（５）で示されるものが好適であり、なかでも、洗浄性能および分散性能の点から、下記の $x:y$ が $1:1\sim3:1$ 、特に $1:1\sim2:1$ のものが好適である。例えば、メタ珪酸ナトリウム・９水塩が好ましい。また、無水メタ珪酸ナトリウム、ジ珪酸ナトリウム、層状珪酸ナトリウム（SKS-6、ヘキスト社製）等を用いることもできる。

【0020】

【化5】 $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O \cdots \cdots (5)$

50 「ただし、 x, y, z は付加モル数、 $x : y$ は $0, 2$

5:1~5:1。zは0, 1, 5, 9のいずれかの整数。また、Mはカリウムまたはナトリウム。]

【0021】さらに、上記硫酸塩としては、硫酸ナトリウム・10水塩等が好適であり、上記炭酸塩としては、炭酸ナトリウム・10水塩、炭酸水素ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム等が好適である。

【0022】また、洗浄力向上のためのビルダーとして、無水硫酸ナトリウム、無水炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウム等を用いることができる。また、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム等のカルボン酸塩等を用いることができる。さらに、その他の有機ビルダーとして、エタン-1, 1-ジホスホン酸塩、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸塩、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸塩およびその誘導体、エタンヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等のホスホン酸、2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸塩、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸塩等を用いることができる。

【0023】さらに、漂白効果を付与させる目的で、クロロイソシアヌル酸塩等の塩素系酸化剤や、過炭酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウム、過フタル酸ナトリウム等の酸素系酸化剤等を用いることができる。

【0024】また、汚れの乳化分散を向上させる目的で、界面活性剤を用いることができる。上記界面活性剤としては、低泡性のものが好ましく、例えばポリオキシエチレンポリオキシプロピレン重合体、燐酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルアミノオキサイド等があげられる。

【0025】さらに、分散剤として、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非解離高分子物質、カルボキシメチルセルロース、キサンタンガム等を用いることができる。

【0026】また、油污れに対する洗浄効果を高めるために、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテ

ル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル等の溶剤を配合できる。

【0027】そして、漂白活性化剤、ハイドロトロープ剤、シリコーン系消泡剤、香料、着色剤、腐食防止剤等の公知成分を配合することもできる。

【0028】さらに、組成物の固化効果を高めるために、有機電解質高分子重合体を用いることができる。このような有機電解質高分子重合体としては、ポリアクリル酸、ポリアコニット酸、ポリイタコン酸、ポリシトラコン酸、ポリフマル酸、ポリマレイン酸、ポリメタコン酸、ポリ- α -ヒドロキシアクリル酸、ポリビニルホスホン酸、スルホン化ポリマレイン酸、無水マレイン酸ジイソブチレン共重合体、無水マレイン酸スチレン共重合体、無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸エチレン共重合体、無水マレイン酸エチレンクロスリンク共重合体、無水マレイン酸酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸アクリル酸エステル共重合体、無水マレイン酸ブタジエン共重合体、無水マレイン酸イソブレン共重合体、無水マレイン酸と一酸化炭素から誘導されるポリ- β -ケトカルボン酸、イタコン酸エチレン共重合体、イタコン酸アコニット酸共重合体、イタコン酸マレイン酸共重合体、イタコン酸アクリル酸共重合体、マロン酸メチレン共重合体、イタコン酸フマル酸共重合体、エチレングリコールエチレンテレフタレート共重合体、ビニルピロリドン酢酸ビニル共重合体等があげられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのなかでも、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸等を単独もしくは組み合わせる重合体や共重合体が好適である。

【0029】上記粉粒状の固体粒子集合体を自然固化させるための水化物は、洗浄剤の一部もしくは全部として用いられる。上記水化物を含む好ましい洗浄剤組成物の例としては、金属イオン封鎖剤として燐酸アルカリ金属塩5~50重量%（以下「%」と略す）、洗浄剤として、水酸化アルカリ金属塩1~50%と、前記化学式(5)で示される珪酸アルカリ金属塩のうち水化物5~50%とを含有する組成の洗浄剤組成物があげられる。

【0030】また、金属イオン封鎖剤として燐酸アルカリ金属塩5~50%、洗浄剤として、水酸化アルカリ金属塩1~50%と、硫酸ナトリウム・10水塩および炭酸ナトリウム・10水塩の少なくとも一方5~50%とを用いた組成の洗浄剤組成物や、同じく燐酸アルカリ金属塩5~50%、洗浄剤として、無水珪酸ナトリウム1~50%と、硫酸ナトリウム・10水塩および炭酸ナトリウム・10水塩の少なくとも一方とを用いた組成の洗浄剤組成物、さらに、上記と同様の組成であって無水珪酸ナトリウムに代えて、前記化学式(5)で示される珪酸アルカリ金属塩のうち水化物を用いた組成の洗浄剤組

成物等が好適である。

【0031】なお、本発明に用いる洗浄剤組成物において、前記界面活性剤等の液状成分（非水）を配合する場合には、その配合割合を10%以下に設定することが好適である。そして、乳化分散性および洗浄性の点から、特に0.1～4.0%の範囲内に設定することが好適である。

【0032】本発明の固形洗浄剤は、上記洗浄剤組成物を用い、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、上記洗浄剤組成物を、その平均粒子径が前記範囲内となるよう調整し、バッチ槽内で均一に攪拌混合したのち、所定量ずつ所定形状の型内に充填する。そして、非加熱・非加圧下で所定時間放置する。この間、上記洗浄剤組成物中の洗浄剤の一部もしくは全部として含まれる水化物の水分が、これを取り込んでいる結晶構造から離脱して外部にしみ出し、経時的に各粒子を湿潤させていく。このため、湿潤した粒子同士が互いに結着して最終的に全体が自然固化し、その型形状に沿った、保形性ある成形品が得られる。このようにして、目的とする固形洗浄剤を得ることができる。

【0033】なお、上記型としては、洗浄剤供給用のカートリッジ容器をそのまま型として用いてもよいし、あるいは所定の型を用いて固化を行ったのち、上記カートリッジ容器あるいは他の包装容器等に移しかえるようにしてもよい。

【0034】また、上記型内での自然固化時間は、組成物全体の量によるが、例えば100gの組成物は、遅くとも24時間以内、通常1～5時間で完全に固化する。したがって、従来、固形洗浄剤を得るには、全体を加熱溶融により液化して注型後、冷却して固化させるか、粉粒状組成物に一定量の水や水溶液を付加する等の操作が必要であったところ、本発明によれば、これらの操作が不要となり、粉粒状組成物を均一に混合した状態で所定の型（容器）内に充填し放置しておくだけで、簡単に、目的とする固形洗浄剤を得ることができる。このため、製造コストを低く抑えることができる。また、加熱を要しないため、熱安定性の悪い成分の性能を損なうことができなく、洗浄力に優れた固形洗浄剤を提供することができる。さらに、組成物中に全く水を配合しないため、従来用いることのできなかった加水分解しやすい高性能成分をも用いることができるようになり、洗浄力を一層向上させることができる。しかも、このようにして得られた固形洗浄剤は、加圧されておらず、固体粒子同士が単に互いの表面に結着しているにすぎないため、粒子間に微妙な空隙が残留し、比重の軽い固形洗浄剤となる。すなわち、本発明の固形洗浄剤は、その比重が0.7～1.4で、従来のもの（比重1.5～2）に比べて軽い。したがって、この固形洗浄剤を、自動食器洗浄器等に接続される洗剤注入装置に装填し、水または湯に溶解させて使用する場合、従来のものに比べて溶解しやすく、使い

勝手がよいという利点を有する。

【0035】さらに、上記製法では、粉粒状の洗浄剤組成物を、バッチ槽内で均一に攪拌混合したのち、型内に充填するようにしているが、必ずしもこの手順に従う必要はない。例えば、エクストルーダ等のスクリー式混合押出機を用い、上記洗浄剤組成物の各構成成分を、上記押出機の内部で攪拌混合し、均一混合状態で所定量ずつ型内、あるいはカートリッジ容器内に押し出し充填するようにしてもよい。また、洗浄剤組成物の各構成成分を、型内に直接、順次投入し、上記型内で組成物の攪拌混合を行うようにしても差し支えない。

【0036】そして、本発明の固形洗浄剤は、上記型内から取り出して取り扱っても、型から取り出さず型と一体的に取り扱っても差し支えない。すなわち、脱型して剥き出しになった固形洗浄剤を、剥離性に優れた紙材もしくはフィルム等で包装し、これを商品として市場に出すことができる。あるいは、前述のように、カートリッジ式の洗浄剤として、カートリッジ容器を型として、その中に本発明の固形洗浄剤を作り、脱型することなく容器ごと、洗浄剤カートリッジとして市場に出すことができる。また、大型の型内で固化したものを脱型し、取り扱いやすい大きさに切断したのち、包装等して商品化することもできる。

【0037】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0038】

【実施例1～10】下記の表1～表3に示す組成（単位は重量部、以下の表においても同じ）で洗浄剤組成物を調製した。なお、各成分の粒径を調製して、組成物全体の平均粒子径が0.8mmとなるようにするとともに、その最大粒子径が1.5mmを超えないようにした。そして、各サンプルを100gずつ250ミリリットルのプラスチック容器に充填し密閉したのち、室温（20～25℃）で1日静置した。つぎに、上記洗浄剤組成物が充填された容器を180°逆さにして、内容物の固化の程度を、下記のとおり評価するとともに、内容物の比重を計測し、その結果を後記の表1～表3に併せて示した。

【0039】〔固化の評価〕

◎…逆さにして振っても崩れ落ちない。

○…逆さにして振ると一部崩れ落ちるが、振らなければ保持できる。

△…逆さにするだけで一部崩れ落ちる。

×…逆さにすると全体が崩れ落ちる。

【0040】また、上記サンプルの固化したものを、従来公知の、固形洗浄剤装填タイプの自動食器洗浄機（JWD-6、石川島播磨重工業社製）に装填し、下記の条件で実際に食器洗いに供し、その洗浄力を下記のとおり評価した。その結果も後記の表1～表3に併せて示した。

【0041】〔洗浄力の設定条件〕

・標準洗浄サイクル

・洗剤濃度 0.12%

・洗浄温度 55℃

・すすぎ温度 80℃

・使用水硬度 (CaCO₃ 濃度として) 70~75 ppm

【0042】〔評価手法〕マーガリン70重量部（以下「部」と略す）を適当な容器に入れ加温溶解したのち、粉ミルク15部、無脂肪ミルク5部、小麦粉10部を加えて均一に溶解し、さらに水30部を加えてペースト状にしたものを標準汚れとした。そして、直径20cmの*

*陶器皿に、上記標準汚れを8g/1枚となるよう付着させ、常温で1時間乾燥させた。そして、このようにして汚した皿を10枚1組として、上記の条件で洗浄したのち、その汚れ落ち具合を、目視により下記のとおり評価した。

◎…90%以上汚れ除去

○…70~90%汚れ除去

△…50~70%汚れ除去

×…50%未満の汚れ除去

【0043】

【表1】

		実 施 例			
		1	2	3	4
トリポリリン酸ナトリウム		30	30	30	30
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	10	--	--	--
	硫酸ナトリウム・10水塩	--	10	--	5
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	--	10	5
無 水 物	水酸化ナトリウム	42	42	42	42
	無水珪酸ナトリウム	--	--	--	--
	無水硫酸ナトリウム	--	--	--	--
	無水炭酸ナトリウム	--	--	--	--
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	1.4	0.9	1.0	0.9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

【0044】

※40※【表2】

		実 施 例			
		5	6	7	8
トリポリリン酸ナトリウム		30	30	30	30
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	5	5	--	10
	硫酸ナトリウム・10水塩	5	--	10	10
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	5	10	--
無 水 物	水酸化ナトリウム	--	--	--	--
	無水珪酸ナトリウム	--	--	30	20
	無水硫酸ナトリウム	--	--	--	10
	無水炭酸ナトリウム	--	--	--	20
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	1.4	1.4	1.0	1.0
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

【0045】

* * 【表3】

		実施例9	実施例10
トリポリリン酸ナトリウム		20	--
エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム		--	20
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	50	--
	硫酸ナトリウム・10水塩	--	30
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	--
無 水 物	水酸化ナトリウム	30	40
	無水珪酸ナトリウム	--	--
	無水硫酸ナトリウム	--	10
	無水炭酸ナトリウム	--	--
評 価	固化の程度	◎	◎
	比重	0.7	0.7
	洗浄性	◎	◎

【0046】

【実施例11～22】下記の表4～表6に示す組成で洗
 浄剤組成物を調製した。なお、組成物全体の平均粒子径
 およびその最大粒子径の設定は上記実施例と同様にし
 た。そして、上記実施例と同様にしてその固化の程度、*

* 比重および洗浄性を評価し、その結果を下記の表4～表
 6に併せて示した。

【0047】

【表4】

		実 施 例			
		11	12	13	14
金属イオン封鎖剤	トリポリリン酸ナトリウム	--	--	5	50
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム	20	--	--	--
	ニトリロ3酢酸3ナトリウム	--	20	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9水塩		30	30	30	30
水酸化ナトリウム		35	--	42	14
無水珪酸ナトリウム		--	35	--	--
無水硫酸ナトリウム		--	--	23	6
評価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	0.8	1.2	0.9	0.9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

【0048】

* * 【表5】

		実 施 例			
		15	16	17	18
金属イオン封鎖剤	トリボリン酸ナトリウム	20	20	50	20
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム	--	--	--	--
	ニトリロ3酢酸3ナトリウム	--	--	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9水塩		5	50	49	11
水酸化ナトリウム		50	21	1	50
無水珪酸ナトリウム		--	--	--	--
無水硫酸ナトリウム		25	9	--	19
評価	固化の程度	○	◎	◎	◎
	比重	1.3	0.8	0.9	1.1
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

【0049】

* * 【表6】

		実 施 例			
		19	20	21	22
金属イオン封鎖剤	トリポリリン酸ナトリウム	30	30	30	30
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム	--	--	--	--
	ニトリロ3酢酸3ナトリウム	--	--	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9水塩		20	20	20	20
水酸化ナトリウム		35	35	35	35
無水珪酸ナトリウム		--	--	--	--
無水硫酸ナトリウム		14.9	11	10	5
界面活性剤（ポリアルキレン重合体）		0.1	4	5	10
評 価	固化の程度	◎	◎	○	○
	比重	1.0	1.0	1.0	0.9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

【0050】

【実施例23～29、比較例1、2】組成物全体の平均粒子径および最大粒子径が下記の表7、表8に示す値となるよう各成分の粒度を調整した。それ以外は前記実施例1と同様にして、目的とする洗浄剤組成物を得た。そ*

*して、上記実施例と同様にして、その固化の程度、比重および洗浄性を評価し、その結果を下記の表7、表8に併せて示した。

【0051】

【表7】

		比較例1	実 施 例			
			23	24	25	26
組成物の平均粒子径 (mm)		0.03	0.05	0.1	0.3	0.8
最大粒子径 (mm)		0.5	1.5	1.5	1.0	1.5
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎	◎
	比重	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1
	洗浄性	△	◎	◎	◎	◎

【0052】

※50※【表8】

21

22

		実 施 例			比較例2
		27	28	29	
組成物の平均粒子径 (mm)		1.2	1.5	2.0	2.5
最大粒子径 (mm)		2.0	2.0	2.5	3.0
評 価	固化の程度	◎	◎	△	×
	比重	1.0	0.95	0.9	0.85
	洗浄性	◎	◎	◎	△

【0053】

【比較例3】下記の組成の洗浄剤組成物を、55～65℃で加熱溶解し、溶解液100gを、上記実施例と同様の容器に充填し、注型固化した。このようにして得られた比較例3品についても、上記実施例と同様にして、その固化の程度、比重および洗浄性を評価し、その結果を下記の表9に示した。

【0054】〔比較例3の組成〕

水酸化ナトリウム 40部
 トリポリリン酸ナトリウム 30〃
 オルソリン酸ナトリウム 5〃
 水分 25〃

計 100〃

【0055】

【表9】

		比較例3
評 価	固化の程度	○
	比重	1.7
	洗浄性	△

【0056】

*【発明の効果】以上のように、本発明の固形洗浄剤は、加圧されておらず、固体粒子同士が単に互いの表面に結着しているにすぎないため、粒子間に微妙な空隙が残留し、比重0.7～1.4の軽い固形洗浄剤となる。したがって、従来の固形洗浄剤に比べて溶解しやすく、使い勝手が良いという利点を有する。そして、本発明の固形洗浄剤の製法によれば、固体粒子集合体である洗浄剤組成物の少なくとも一部に用いられる水化物の離脱水によって、上記固体粒子集合体を非加熱・非加圧下で自然に固化させて固形洗浄剤を得るようにしているため、従来のように、全体を加熱溶解により液化して注型後、冷却して固化させたり、粉粒状組成物に一定量の水や溶液を付加する等の操作が不要となり、粉粒状組成物を、均一混合状態で所定の型（容器）内に充填し放置しておくだけで、簡単に、目的とする固形洗浄剤を得ることができる。このため、製造コストを低く抑えることができる。また、加熱を要しないため、熱安定性の悪い成分の性能を損なうことがなく、洗浄力に優れた固体洗浄剤を提供することができる。さらに、組成物中に全く水を配合しないため、従来用いることのできなかつた加水分解しやすい高性能成分をも用いることができるようになり、洗浄力を一層向上させることができる。

40

*

JP 09217100

L13 ANSWER 6 OF 26 CA COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 127:207327 CA
 TI Solid detergent and its manufacturing method
 IN Ando, Yoshitaka; Hiki, Kiyotaka
 PA T. Paul K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C11D017-00
 ICS C11D007-14; C11D007-16
 CC 46-6 (Surface Active Agents and Detergents)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09217100	A2	19970819	JP 1996-25207	19960213

AB The detergent esp. useful for dishwashing is manufd. by prepg. a uniformly mixed detergent compn. that partially contains hydrate compds. from an aggregate of solid particles with av. particle size 0.05-2.0 mm and naturally solidifying the mixt. under **no heating** and **no pressuring**. Prepg. a compn. (av. particle size 0.8 mm) contg. Na tripolyphosphate 30, Na metasilicate-9 H2O 10, and NaOH 42%, filling the compn. in a closed container, and sitting at 20-25.degree. for 1 day gave a solid detergent with sp. gr. 1.4, good detergency and solidification degree.

ST solid detergent solidification dishwashing; hydrate detergent solidification

IT Detergents
 (dishwashing; solid detergent prepn. by solidification with hydrate compds.)

IT Solidification
 (solid detergent prepn. by solidification with hydrate compds.)

IT Hydrates
 RL: MOA (Modifier or additive use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
 (solid detergent prepn. by solidification with hydrate compds.)

IT 6132-02-1, Sodium **carbonate decahydrate** 7727-73-3, Sodium **sulfate decahydrate** 13517-24-3, Sodium silicate nonahydrate
 RL: MOA (Modifier or additive use); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)
 (solid detergent prepn. by solidification with hydrate compds.)

IT 7758-29-4, Sodium tripolyphosphate
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)
 (solid detergent prepn. by solidification with hydrate compds.)

=>

DERWENT-ACC-NO: 1997-466350
DERWENT-WEEK: 199743
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid form cleaner for hard surfaces - contains e.g. sodium tri:poly:phosph ate and sodium silicate

PATENT-ASSIGNEE: TEEPOL KK[TEEPN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0025207 (February 13, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09217100 A	August 19, 1997	N/A	012	C11D 017/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP09217100A	N/A	1996JP-0025207	February 13, 1996

INT-CL (IPC): C11D007/14; C11D007/16 ; C11D017/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP09217100A

BASIC-ABSTRACT: The cleaner is a solid with a specific gravity of 0.7-1.4 and good shape maintenance, molded from aggregates of solid particles with an average diameter of 0.05-2.0 mm, by binding each other with water liberated from hydrates contained at least in the part of them.

Also claimed is production of the composition of aggregates containing hydrates, mixing uniformly and standing for the specified time to solidify naturally without heating or compressing.

USE - Cleaner is for hard surface of metal, glass, porcelain and plastic mouldings.

ADVANTAGE - The solid cleaner has a low specific gravity, composed of particles bound loosely each other, and has good handling.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

SOLID FORM CLEAN HARD SURFACE CONTAIN SODIUM TRI POLY
PHOSPHATE SODIUM SILICATE

DERWENT-CLASS: D25

CPI-CODES: D11-A01E; D11-B11; D11-D01B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1514U; 1543U ; 1744U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-148400

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solid cleaning agent characterized by for the aggregate of a powder particulate-solid particle by which the mean particle diameter was set as 0.05-2.0mm binding mutually through the secession water from the hydrate contained in the part at least, and forming the firmness **** mold goods of specific gravity 0.7-1.4.

[Claim 2] The process of the solid cleaning agent characterized by consisting of the aggregate of a powder particulate-solid particle by which the mean particle diameter was set as 0.05-2.0mm, preparing the cleaning agent constituent which contains a hydrate in the part at least, mixing uniformly, and carrying out natural solidification of this mixture by carrying out predetermined-time neglect under un-heating and pressureless.

[Claim 3] The process of the solid cleaning agent according to claim 2 which it is filled [cleaning agent] up with the above-mentioned cleaning agent constituent in a specified quantity [every] type, and was made to carry out natural solidification within the mold after preparing within the batch tub and mixing uniformly.

[Claim 4] The process of the solid cleaning agent according to claim 2 or 3 whose above-mentioned cleaning agent constituent is what a phosphoric acid alkali-metal salt contains five to 50% of the weight as a sequestering agent, and the silicic acid alkali-metal salt in which a hydroxylation alkali-metal salt is shown with the following chemical formula (1) one to 50% of the weight as the above-mentioned cleaning agent contains five to 50% of the weight.

[Formula 1] $xM_2O \cdot ySiO_2$ and $zH_2O \dots (1)$

[however x, and y and z are the number of addition mols. x:y is 0.25:1-5:1. z is the integer of 1, 5, or 9. Moreover, M is a potassium or sodium.]

[Claim 5] The cleaning agent constituent according to claim 4 whose above-mentioned silicic acid alkali-metal salt is a specific metasilicate and 9 monohydrate.

[Claim 6] The process of the solid cleaning agent according to claim 2 or 3 either [at least / whose] a sodium sulfate and 10 monohydrate or a sodium carbonate and 10 monohydrate is what a phosphoric acid alkali-metal salt contains [the above-mentioned cleaning agent constituent] five to 50% of the weight as a sequestering agent, and the hydroxylation alkali-metal salt contains five to 50% of the weight one to 50% of the weight as the above-mentioned cleaning agent.

[Claim 7] The process of the solid cleaning agent according to claim 2 or 3 whose above-mentioned cleaning agent constituent the silicic acid alkali-metal salt which a phosphoric acid alkali-metal salt contains five to 50% of the weight, and is shown with the following chemical formula (2) as the above-mentioned cleaning agent is what either [at least] a sodium sulfate and [1 - 50 % of the weight and] 10 monohydrate or a sodium carbonate and 10 monohydrate contains five to 50% of the weight as a sequestering agent.

[Formula 2] $xM_2O \cdot ySiO_2$ and $zH_2O \dots (2)$

[however x, and y and z are the number of addition mols. x:y is 0.25:1-5:1. z is the integer of 0, 1, 5, or 9. Moreover, M is a potassium or sodium.]

[Claim 8] The process of the solid cleaning agent according to claim 7 whose above-mentioned silicic acid alkali-metal salt is a silicic acid alkali-metal salt shown with the following chemical formula (3).

[Formula 3] $xM_2O \cdot ySiO_2$ and $zH_2O \dots (3)$

[however x, and y and z are the number of addition mols. x:y is 0.25:1-5:1. z is the integer of 1, 5, or 9. Moreover, M is a potassium or sodium.]

[Claim 9] The process of the solid cleaning agent according to claim 7 whose above-mentioned silicic acid alkali-metal salt is a silicic acid alkali-metal salt shown with the following chemical formula (4).

[Formula 4] $xM_2O \cdot ySiO_2$ and $zH_2O \dots (4)$

[however x, and y and z are the number of addition mols. x:y is 0.25:1-5:1. z=0. Moreover, M is a potassium or sodium.]

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is suitable for washing of *****, such as a metal, glass, pottery, and plastics, and relates to a suitable solid cleaning agent and its process, in view of the safety of handling especially using the automatic dish washer etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to wash the tableware after use efficiently in the dining-room of a hotel, a restaurant, a meal company, a hospital, and a company etc. from the former, the automatic dish washer is used widely. Moreover, also not only at food but at various plants, a processing plant, etc., in order to wash an instrument, a container, the plastics container used for circulation, the automatic soaping machine is used. Washing using a powder cleaning agent is known for these automatic soaping machines from the former.

[0003] However, when using a powder cleaning agent, since a powder cleaning agent must be periodically thrown into the detergent injector connected to the above-mentioned automatic soaping machine and the powder of a cleaning agent disperses in that case, adhesion and suction of the powder to an operator's skin arise, and it has been a health administration top problem. Moreover, although it dissolves in water or hot water within equipment and the above-mentioned powder cleaning agent is poured in into a washing tub as a liquid, the problem of being difficult has also dissolved uniformly the dissolution concentration of each component of a powder cleaning agent.

[0004] On the other hand, replacing with a powder cleaning agent and using a liquid cleaning agent is proposed. However, the above-mentioned liquid cleaning agent does not have a possibility of dispersing like powder, and while it is sanitary, it has the problem that the rate of a solvent is high and comparatively a lot of cleaning agents are [the rate of an active principle] needed for a low reason. For this reason, an exchange unit serves as a heavy lift, and a great space is taken to keep this while exchange work is not easy. Moreover, since the thick polyethylene containers used widely by hold of a liquid cleaning agent are fire retardancy and difficulty resolvability, the abandonment processing poses a problem.

[0005] Then, using a solid cleaning agent in recent years is proposed, and the object for prizes is partly carried out. According to this method, it has sanitarily the advantage that a high-concentration cleaning agent can be supplied by uniform concentration. And since a compact paper carton can be used, handling is easy, and there is also few storage space and they ends. Moreover, processing of a container is also easy. From these advantages, the increase of need to a solid cleaning agent is expected.

[0006] Although the above-mentioned solid cleaning agent has the common method of carrying out heating fusion of the cleaning agent constituent containing a high-concentration cleaning agent, carrying out cooling solidification of this, and acquiring, if heating melting is performed, it has become [that there is a possibility that the bad cleaning agent component of thermal stability may pyrolyze, that for this reason do not perform heating melting, or make heating temperature low as much as possible, and the energy cost for heating solidifies a cleaning agent constituent efficiently, and] with the important technical problem. Various kinds of things, such as a solid solid-state casting detergent constituent (JP,59-4480,B) to which spray water and solid-state components are made to bind from such a viewpoint after carrying out casting of two kinds of formed elements, while it has been granular, and a cleaning agent constituent (***** No. 505280 [six to] official report) which can solidify the whole, without blending water restrictively and going via a heating melting process, are proposed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is nothing that made combination of water zero completely in these constituents, and since all add a certain amount of water or it is adding by making a specific component into the form of a solution, it has the problem that it is difficult to make moisture die and cross to the whole constituent, and the problem that the rate of water and other components is delicate and manufacture of a constituent is difficult.

[0008] this invention sets offer of the completely new solid cleaning agent obtained un-heating and by being pressureless and carrying out natural solidification in the cleaning agent constituent which was made in view of such a situation and consists of a particle, without completely adding water, and its process as the purpose.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, invention concerning the claim 1 of this invention is a solid cleaning agent characterized by for the aggregate of a powder particulate-solid particle by which the mean particle diameter was set as 0.05-2.0mm binding mutually through the secession water from the hydrate contained in the part at

least, and forming the firmness **** mold goods of specific gravity 0.7-1.4.

[0010] Moreover, invention concerning the claim 2 of this invention is the process of the solid cleaning agent characterized by consisting of the aggregate of a powder particulate-solid particle by which the mean particle diameter was set as 0.05-2.0mm, preparing the cleaning agent constituent which contains a hydrate in the part at least, mixing uniformly, and carrying out natural solidification of this mixture by carrying out predetermined-time neglect under un-heating and pressureless.

[0011] Furthermore, invention which invention concerning the claim 3 of this invention shows the example which prepares a cleaning agent constituent by the batch tub in the process of the above-mentioned solid cleaning agent, and starts the claims 4-9 of this invention shows the example using the suitable cleaning agent constituent in the process of the solid cleaning agent concerning the above-mentioned claims 2 or 3.

[0012] In addition, in this invention, a "hydrate" means the compound which contains water in the form of a molecule.

[Embodiments of the Invention]

[0013] Below, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0014] First, the solid cleaning agent of this invention consists of the aggregates of a powder particulate-solid particle by which the mean particle diameter was set as 0.05-2.0mm, and must contain a hydrate in the part at least. That is, this invention makes it secede from the moisture contained in the hydrate mentioned later with time, makes the particles which constitute a solid cleaning agent with this secession water bind, makes a fixed configuration carry out natural solidification of the whole, and does not blend water or solution at all. This is the big feature of this invention. Therefore, if the mean particle diameter of the above-mentioned particle aggregate is larger than 2.0mm, only with the above-mentioned secession water, the whole particle cannot be solidified uniformly and a solid cleaning agent will not be formed. Moreover, it is desirable to make it the maximum droplet size not exceed 2.5mm in the above-mentioned particle aggregate from the same meaning. On the contrary, if the mean particle diameter of the above-mentioned particle aggregate is smaller than 0.05mm, manufacture of a constituent takes time and effort, and since the solubility of the solid cleaning agent moreover obtained is bad, the feature of this invention will not be harnessed.

[0015] The above-mentioned powder particulate-solid particle aggregate consists of a cleaning agent constituent, and usually consists of a sequestering agent, a cleaning agent, and various additives, such as a builder.

[0016] As the above-mentioned sequestering agent, a phosphoric acid alkali-metal salt is suitable, and orthochromatic phosphoric acid, a polyphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a metaphosphoric acid, a hexa metaphosphoric acid, etc. are raised as the above-mentioned phosphoric acid. Moreover, sodium, a potassium, etc. are raised as an alkali metal combined with these. And sodium tripolyphosphate is suitable also in the above-mentioned phosphoric acid alkali-metal salt. In addition, an ethylene-diamine-tetraacetic acid salt, nitrilotriacetic acid 3 sodium salt, etc. can be used in addition to a phosphoric acid alkali-metal salt.

[0017] Moreover, as the above-mentioned cleaning agent, various kinds of salts, such as a hydroxylation alkali-metal salt, a silicic acid alkali-metal salt, a sulfate, and a carbonate, are raised.

[0018] A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are raised as the above-mentioned hydroxylation alkali-metal salt.

[0019] Moreover, what is shown with the following chemical formula (5) as the above-mentioned silicic acid alkali-metal salt is suitable, and x:y of the following [point / of a washing performance and dispersibility ability] is suitable for the thing of 1:1-3:1, especially 1:1-2:1 especially. For example, a specific metasilicate and 9 monohydrate is desirable. Moreover, an anhydrous specific-metasilicate and 11 specific silicate, a stratified specific silicate (SKS-6, Hoechst A.G. make), etc. can also be used.

[0020]

[Formula 5] $xM_2O \cdot ySiO_2 \text{ and } zH_2O \dots (5)$

[however x, and y and z are the number of addition mols. x:y is 0.25:1-5:1. z is the integer of 0, 1, 5, or 9. Moreover, M is a potassium or sodium.]

[0021] Furthermore, as the above-mentioned sulfate, a sodium sulfate and 10 monohydrate etc. is suitable, and a sodium carbonate and 10 monohydrate, a sodium hydrogencarbonate, a sodium sesquicarbonate, etc. are suitable as the above-mentioned carbonate.

[0022] Moreover, anhydrous sodium sulfate, an anhydrous sodium carbonate, anhydrous potassium carbonate, etc. can be used as a builder for the improvement in a detergency. Moreover, carboxylates, such as a sodium citrate, a sodium gluconate, sodium tartrate, malic-acid sodium, and sodium succinate, etc. can be used. As other organic builders, furthermore, ethane -1, 1-diphosphite, An ethane-1,1,2-triphosphonic acid salt, ethane-1-hydroxy - 1 and 1-diphosphite and its derivative, Ethanehydroxy-1,1,2-triphosphonic acid, ethane -1, 2-dicarboxy - 1, 2-diphosphonic acid, Phosphonic acid, such as methane hydroxy phosphonic acid, 2-phosphono butane -1, 2-dicarboxylic acid, 1-phosphono butane - Amino acid salts, such as phosphono carboxylates, such as 2, 3, 4-tricarboxylic acid, and alpha-methyl phosphono succinic acid, an aspartic acid, and glutamic acid, etc. can be used.

[0023] Furthermore, oxygen system oxidizers, such as chlorine-based oxidizers, such as chloro isocyanuric acid chloride, and a fault sodium carbonate, fault way acid sodium, fault phthalic-acid sodium, etc. can be used the making the bleaching effect give purpose.

[0024] Moreover, a surfactant can be used in order to raise emulsification distribution of dirt. As the above-mentioned surfactant, the thing of low **** is desirable. For example, a polyoxyethylene polyoxypropylene polymerization object, A phosphoric ester, polyoxyethylene polyoxypropylene alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, polyethylene glycol fatty acid ester, Polyoxyethylene castor oil, polyoxyethylene alkylamine, a glycerine fatty acid ester, a higher-fatty-acid alkanol amide, alkyl glucoside, an alkylamine oxide, etc. are raised.

[0025] Furthermore, non-dissociating polymeric materials, such as a polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone, a carboxymethyl cellulose, xanthan gum, etc. can be used as a dispersant.

[0026] Moreover, in order to heighten the cleaning effect to oil dirt, solvents, such as a monoethanolamine, a diethanolamine, a triethanolamine, a N-methyl-2-pyrrolidone, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, the tetraethylene-glycol monomethyl ether, and the tetraethylene-glycol monoethyl ether, can be blended.

[0027] And well-known components, such as a bleaching activator, a high DOROTO rope agent, a silicone system defoaming agent, perfume, a coloring agent, and a corrosion inhibitor, can also be blended.

[0028] Furthermore, in order to heighten the solidification effect of a constituent, an organic-electrolyte macromolecule polymer can be used. As such an organic-electrolyte macromolecule polymer A polyacrylic acid, the poly aconitic acid, the poly itaconic acid, the poly citraconic acid, Poly boletic acid, a polymer lane acid, a polymeter contest acid, a Polly alpha-hydroxy acrylic acid, Polyvinyl phosphonic acid, a sulfonation polymer lane acid, a maleic-anhydride diisobutylene copolymer, A maleic-anhydride styrene copolymer, a maleic-anhydride methyl-vinyl-ether copolymer, A maleic-anhydride ethylene copolymer, a maleic-anhydride ethylene crosslink copolymer, A maleic-anhydride vinyl acetate copolymer, a maleic-anhydride acrylonitrile copolymer, A maleic-anhydride acrylic-ester copolymer, a maleic-anhydride butadiene copolymer, A maleic-anhydride isoprene copolymer, a maleic anhydride and the Polly beta-keto carboxylic acid guided from a carbon monoxide, An itaconic-acid ethylene copolymer, an itaconic-acid aconitic-acid copolymer, an itaconic-acid maleic-acid copolymer, An itaconic-acid acrylic-acid copolymer, a malonic-acid methylene copolymer, an itaconic-acid boletic acid copolymer, an ethylene glycol ethylene terephthalate copolymer, a vinyl-pyrrolidone vinyl acetate copolymer, etc. are raised. Even if it uses these independently, they may use two or more sorts together. Also in these, independent, or the polymer and copolymer which it comes to combine are suitable in an acrylic acid, a maleic acid, a methacrylic acid, boletic acid, an itaconic acid, etc.

[0029] The hydrate for carrying out natural solidification of the above-mentioned powder particulate-solid particle aggregate is used as some or all of a cleaning agent. The cleaning agent constituent of the composition which contains 5 - 50% of hydrates as an example of the desirable cleaning agent constituent containing the above-mentioned hydrate among the silicic acid alkali-metal salts which are shown as a sequestering agent by 5 - 50 % of the weight (it abbreviates to "%" below) of phosphoric acid alkali-metal salts, and are indicated to be 1 - 50% of hydroxylation alkali-metal salts with the aforementioned chemical formula (5) as a cleaning agent is raised.

[0030] As a sequestering agent, moreover, as 5 - 50% of phosphoric acid alkali-metal salts, and a cleaning agent the cleaning agent constituent of composition of 1 - 50% of hydroxylation alkali-metal salts, and a sodium sulfate and 10 monohydrate and a sodium carbonate and 10 monohydrate, on the other hand, using 5 - 50% at least -- similarly as 5 - 50% of phosphoric acid alkali-metal salts, and a cleaning agent The cleaning agent constituent of composition using either [1 - 50% of silicic-anhydride sodium, and / at least] a sodium sulfate and 10 monohydrate or a sodium carbonate and 10 monohydrate, Furthermore, the cleaning agent constituent of composition using the hydrate etc. is suitable among the silicic acid alkali-metal salts which are the same composition as the above, replace with silicic-anhydride sodium, and are shown with the aforementioned chemical formula (5).

[0031] In addition, in the cleaning agent constituent used for this invention, when blending liquefied components (non-water), such as the aforementioned surfactant, it is suitable to set up the blending ratio of coal to 10% or less. And it is suitable to set it as 0.1 - 4.0% of within the limits especially from the point of emulsification dispersibility and washing nature.

[0032] The solid cleaning agent of this invention can be manufactured as follows, using the above-mentioned cleaning agent constituent. That is, after adjusting the above-mentioned cleaning agent constituent so that the mean particle diameter may become aforementioned within the limits, and carrying out stirring mixture uniformly within a batch tub, it is filled up in the mold of a specified quantity [every] predetermined configuration. And predetermined-time neglect is carried out under un-heating and pressureless. In the meantime, some cleaning agents in the above-mentioned cleaning agent constituent or the moisture of a hydrate contained by supposing all secedes from the crystal structure which has incorporated this, and oozes out outside, and humidity of each particle is carried out with time. For this reason, the firmness **** mold goods with which the particles which carried out humidity bound mutually, and the whole carried out natural solidification and finally met the mold configuration are obtained. Thus, the target solid cleaning agent can be obtained.

[0033] In addition, after using the cartridge container for cleaning agent supply as a mold as it is or solidifying as a described above] type using a predetermined mold, you may make it remove to the above-mentioned cartridge container or other packing containers.

[0034] Moreover, although the natural solidification time within a described [above] type is based on the amount of the whole constituent, a 100g constituent is usually solidified completely at the latest in 1 - 5 hours for less than 24 hours, for example. Therefore, in order to obtain a solid cleaning agent conventionally, according to this invention the place which needed operation of adding water and solution of a constant rate for the powder granular constituent, by liquefying by heating melting, cooling after casting and solidifying the whole These operations become unnecessary and the solid cleaning agent made into the purpose can be easily obtained only by being filled up with a powder granular constituent in a mold (container) predetermined in the state where it mixed uniformly, and leaving it. For this reason, a manufacturing cost can be held down low. Moreover, since heating is not required, the solid-state cleaning agent which did not spoil the performance of the bad component of thermal stability and was excellent in the detergency can be offered. Furthermore, since water is not blended at all into a constituent, the highly efficient component which is easy to understand an added water part which was not able to be used conventionally can also be used now,

and a detergency can be raised further. And since the solid cleaning agent obtained by doing in this way is not pressurized but particles are only binding it to the mutual front face, between particles, a delicate opening remains and it turns into a solid cleaning agent with light specific gravity. That is, the specific gravity is 0.7-1.4, and the solid cleaning agent of this invention has it compared with the conventional thing (specific gravity 1.5-2). [light] Therefore, when using this solid cleaning agent, loading the detergent injector connected to an automatic tableware scrubber etc., and making it dissolve in water or hot water, compared with the conventional thing, it is easy to dissolve, and has the advantage of being user-friendly.

[0035] furthermore -- the above-mentioned process -- powder -- although it is made to be filled up with a granular cleaning agent constituent in a mold after carrying out stirring mixture uniformly within a batch tub, it is not necessary to necessarily follow this procedure For example, stirring mixture is carried out inside the above-mentioned extruder, and you may make it extrude and fill up each constituent of the above-mentioned cleaning agent constituent with the uniform mixed state in a specified quantity [every] type or a cartridge container using screw-type mixture extruders, such as an extruder. Moreover, each constituent of a cleaning agent constituent is directly supplied one by one in a mold, and even if it is made to perform stirring mixture of a constituent within a described [above] type, there is no inconvenience.

[0036] And even if it takes out the solid cleaning agent of this invention from the inside of a described [above] type and deals with it, it does not take out from a mold, but even if it deals with it in one with a mold, there is no inconvenience. Namely, the solid cleaning agent which unmolded and became unreserved can be packed with paper material or a film excellent in detachability etc., and it can take out to a commercial scene by making this into goods. Or it can take out to a commercial scene as every container and a cleaning agent cartridge by using a cartridge container as a mold as a cleaning agent of a cartridge-type as mentioned above, without making the solid cleaning agent of this invention and unmolding in it. Moreover, what was solidified within the large-sized mold is unmolded, and after cutting in the size which is easy to deal with it, it can also commercialize by carrying out packing etc.

[0037] Below, it combines with the example of comparison and an example is explained.

[0038]

[Examples 1-10] The cleaning agent constituent was prepared by the composition (a unit is the same also in the weight section and the following tables) shown in following Table 1 - 3. In addition, while preparing the particle size of each component and making it the mean particle diameter of the whole constituent set to 0.8mm, it was made for the diameter of grain of maximum size not to exceed 1.5mm. And after filling up every 100g 250ml plastic envelope with each sample and sealing it, it put at the room temperature (20-25 degrees C) on the 1st. While making 180-degree reverse the container with which it filled up with the above-mentioned cleaning agent constituent next and evaluating the grade of solidification of contents as follows, the specific gravity of contents was measured and the result was collectively shown in after-mentioned Table 1 - 3.

[0039] [Evaluation of solidification]

O -- It does not collapse, even if it shakes by making it reverse.

O -- Although it will collapse in part if it shakes by making it reverse, it can hold, if it does not shake.

** -- It collapses in part only by making it reverse.

x -- If it is made reverse, the whole will collapse.

[0040] Moreover, the well-known solid cleaning agent charge type automatic dish washer (JWD-6, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. make) was conventionally loaded with what the above-mentioned sample solidified, tableware washing was actually presented with it on condition that the following, and the detergency was evaluated as follows. The result was also collectively shown in after-mentioned Table 1 - 3.

[0041] [Setups of a detergency]

- A standard washing cycle and detergent concentration 0.12% and washing temperature 55 degree C and rinsing temperature 80 degree C and use water degree of hardness (as CaCO₃ concentration) 70-75 ppm. [0042] the [evaluation technique] -- the margarine 70 weight section (it abbreviates to the "section" below) -- a suitable container -- putting in -- warming -- after dissolving, what added the powdered milk 15 section, the non-fat milk 5 section, and the wheat flour 10 section, dissolved uniformly, added the water 30 section further, and was made into the shape of a paste was used as standard dirt And the above-mentioned standard dirt was made to adhere to an earthenware pan with a diameter of 20cm so that it may become 8g / one sheet, and it was dried in ordinary temperature for 1 hour. And after washing it on condition that the above, having used as 10 sets [1] the pan which carried out in this way and was soiled, viewing estimated the dirt omission condition as follows.

O -- [-- 50 - 70% dirt removal x / -- Less than 50% of dirt removal.] 90% or more dirt removal O -- 70 - 90% dirt removal **

[0043]

[Table 1]

		実 施 例			
		1	2	3	4
トリポリリン酸ナトリウム		3 0	3 0	3 0	3 0
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	1 0	--	--	--
	硫酸ナトリウム・10水塩	--	1 0	--	5
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	--	1 0	5
無 水 物	水酸化ナトリウム	4 2	4 2	4 2	4 2
	無水珪酸ナトリウム	--	--	--	--
	無水硫酸ナトリウム	--	--	--	--
	無水炭酸ナトリウム	--	--	--	--
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	1. 4	0. 9	1. 0	0. 9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

[0044]

[Table 2]

		実 施 例			
		5	6	7	8
トリポリリン酸ナトリウム		3 0	3 0	3 0	3 0
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	5	5	--	1 0
	硫酸ナトリウム・10水塩	5	--	1 0	1 0
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	5	1 0	--
無 水 物	水酸化ナトリウム	--	--	--	--
	無水珪酸ナトリウム	--	--	3 0	2 0
	無水硫酸ナトリウム	--	--	--	1 0
	無水炭酸ナトリウム	--	--	--	2 0
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	1. 4	1. 4	1. 0	1. 0
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

[0045]

[Table 3]

		実施例 9	実施例 10
トリポリリン酸ナトリウム		20	--
エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム		--	20
水 化 物	メタ珪酸ナトリウム・9水塩	50	--
	硫酸ナトリウム・10水塩	--	30
	炭酸ナトリウム・10水塩	--	--
無 水 物	水酸化ナトリウム	30	40
	無水珪酸ナトリウム	--	--
	無水硫酸ナトリウム	--	10
	無水炭酸ナトリウム	--	--
評 価	固化の程度	◎	◎
	比重	0.7	0.7
	洗浄性	◎	◎

[0046]

[Examples 11-22] The cleaning agent constituent was prepared by the composition shown in following Table 4 - 6. In addition, a setup of the mean particle diameter of the whole constituent and its diameter of grain of maximum size was made to be the same as that of the above-mentioned example. And the grade, the specific gravity, and washing nature of the solidification were evaluated like the above-mentioned example, and the result was collectively shown in following Table 4 - 6.

[0047]

[Table 4]

		実 施 例			
		1 1	1 2	1 3	1 4
金属イ オン封 鎖剤	トリボリン酸ナトリウム	--	--	5	5 0
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナ トリウム	2 0	--	--	--
	ニトリロ 3 酢酸 3 ナトリウム	--	2 0	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9 水塩		3 0	3 0	3 0	3 0
水酸化ナトリウム		3 5	--	4 2	1 4
無水珪酸ナトリウム		--	3 5	--	--
無水硫酸ナトリウム		--	--	2 3	6
評 価	固化の程度	◎	◎	◎	◎
	比重	0. 8	1. 2	0. 9	0. 9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

[0048]

[Table 5]

		実 施 例			
		1 5	1 6	1 7	1 8
金属イ オン封 鎖剤	トリボリン酸ナトリウム	2 0	2 0	5 0	2 0
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナ トリウム	--	--	--	--
	ニトリロ 3 酢酸 3 ナトリウム	--	--	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9 水塩		5	5 0	4 9	1 1
水酸化ナトリウム		5 0	2 1	1	5 0
無水珪酸ナトリウム		--	--	--	--
無水硫酸ナトリウム		2 5	9	--	1 9
評 価	固化の程度	○	◎	◎	◎
	比重	1. 3	0. 8	0. 9	1. 1
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

[0049]

[Table 6]

		実 施 例			
		19	20	21	22
金属イオン封鎖剤	トリポリリン酸ナトリウム	30	30	30	30
	エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム	--	--	--	--
	ニトリロ3酢酸3ナトリウム	--	--	--	--
メタ珪酸ナトリウム・9水塩		20	20	20	20
水酸化ナトリウム		35	35	35	35
無水珪酸ナトリウム		--	--	--	--
無水硫酸ナトリウム		14.9	11	10	5
界面活性剤（ポリアルキレン重合体）		0.1	4	5	10
評価	固化の程度	◎	◎	○	○
	比重	1.0	1.0	1.0	0.9
	洗浄性	◎	◎	◎	◎

STPP

Na metasilicate · 9H₂O

NaOH

anhydrous Na₂SO₄

nonionic surfactant

[0050]

[Examples 23-29, the examples 1 and 2 of comparison] The grain size of each component was prepared so that the mean particle diameter and the diameter of grain of maximum size of the whole constituent might serve as a value shown in the following table 7 and Table 8. The cleaning agent constituent made into the purpose was obtained like the aforementioned example 1 except it. And like the above-mentioned example, the grade, the specific gravity, and washing nature of the solidification were evaluated, and the result was collectively shown in the following table 7 and Table 8.

[0051]

[Table 7]

		比較例 1	実 施 例			
			23	24	25	26
組成物の平均粒子径 (mm)		0.03	0.05	0.1	0.3	0.8
最大粒子径 (mm)		0.5	1.5	1.5	1.0	1.5
評価	固化の程度	◎	◎	◎	◎	◎
	比重	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1
	洗浄性	△	◎	◎	◎	◎

[0052]

[Table 8]

		実 施 例			比較例 2
		2 7	2 8	2 9	
組成物の平均粒子径 (mm)		1. 2	1. 5	2. 0	2. 5
最大粒子径 (mm)		2. 0	2. 0	2. 5	3. 0
評 価	固化の程度	◎	◎	△	×
	比重	1. 0	0. 9 5	0. 9	0. 8 5
	洗浄性	◎	◎	◎	△

[0053]

[The example 3 of comparison] Heating fusion of the cleaning agent constituent of the following composition was carried out at 55-65 degrees C, the same container as the above-mentioned example was filled up with 100g of melting liquid, and casting solidification was carried out. Thus, about three acquired examples of comparison as well as the above-mentioned example, the grade, the specific gravity, and washing nature of the solidification were evaluated, and the result was shown in the following table 9.

[0054] [Composition of the example 3 of comparison]

Sodium hydroxide 40 section sodium tripolyphosphate 30** orthochromatic sodium phosphate 5** moisture 25** -----

Total 100**. [0055]

[Table 9]

		比較例 3
評 価	固化の程度	○
	比重	1. 7
	洗浄性	△

[0056]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the solid cleaning agent of this invention is not pressurized but particles are only binding it to the mutual front face, between particles, a delicate opening remains and it turns into a light solid cleaning agent of specific gravity 0.7-1.4. Therefore, compared with the conventional solid cleaning agent, it is easy to dissolve, and has the advantage of being user-friendly. According to the process of the solid cleaning agent of this invention, with and the secession water of a hydrate with which the cleaning agent constituent which is the particle aggregate is used in part at least Since the above-mentioned particle aggregate is automatically solidified under un-heating and pressureless and it is made to obtain a solid cleaning agent, The whole is liquefied by heating melting like before. after casting, make it cool and solidify or Operation of adding water and the solution of a constant rate to a powder granular constituent becomes unnecessary, and the solid cleaning agent made into the purpose can be easily obtained only by being filled up with a powder granular constituent in a mold (container) predetermined by the uniform mixed state, and leaving it. For this reason, a manufacturing cost can be held down low. Moreover, since heating is not required, the solid-state cleaning agent which did not spoil the performance of the bad component of thermal stability and was excellent in the detergency can be offered. Furthermore, since water is not blended at all into a constituent, the highly efficient component which is easy to understand an added water part which was not able to be used conventionally can also be used now, and a detergency can be raised further.

[Translation done.]